Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 12. November 1912

von

Oskar Ehrhart

aus Ludwigshafen a. Rh.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1912.

Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 12. November 1912

von

Oskar Ehrhart

aus Ludwigshafen a. Rh.

ACAD.
LUDOLBAT.
BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1912.

Meiner Mutter!

Dem Andenken meines Vaters!

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548309_0064

Inhalt.

	Seite
A. Allgemeiner Teil: Einleitung	9
B. Ergebnisse der Arbeit	13
C. Experimenteller Teil:	
I. Darstellung von Guanazol	18
II. Bildung eines Tetrazins	20
III. Bildungsweise und Darstellung von Pyroguanazol . . .	21
IV. Eigenschaften und Struktur des Pyroguanazols . . .	24
Verhalten von Pyroguanazol bei der Oxydation mit Permanganat	24
Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf Pyroguanazol . .	27
Verhalten von Pyroguanazol gegen Sauerstoff in alkalischer Lösung	29
Verhalten beim Acetylieren	34
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf verwandte Verbindungen .	34
V. Tautomerie des Guanazols	35
Verhalten gegen salpetrige Säure	35

A. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

In der Geschichte der Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs wird das Verfahren zur Darstellung von Calciumcyanamid, wie es durch das Patent der Cyanidgesellschaft in Berlin (D. R. P. Klasse 12 K, Nr. 150 878 vom 22. März 1902 [16. April 1904]) zuerst bekannt wurde, für alle Zeiten eine wichtige Rolle spielen. Ist es doch dadurch möglich geworden, mit Kohle und Kalk bei höheren Temperaturen den trägen und sonst kaum reaktionsfähigen Stickstoff der Atmosphäre in eine einfache chemische Bindung überzuführen.

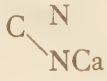
Nach der Gleichung $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$ entsteht glatt das Calciumcyanamid, in welchem der Stickstoff nach dem Typus des Ammoniaks gebunden ist. Wenn man bedenkt, dafs mit dem in der Technik Kalkstickstoff genannten Präparat 1 kg Stickstoff zum Preise von M. 1,15 für chemische und landwirtschaftliche Zwecke verfügbar wird, kann man begreifen, dafs diese Erfindung allgemein das gröfste Aufsehen erregt hat.

Zunächst hoffte man zuversichtlich, dafs der Kalkstickstoff in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger mit dem Ammonsulfat der Leuchtgasfabriken und mit dem natürlichen Chilesalpeter in erfolgreiche Konkurrenz treten werde. Namentlich im Hinblick darauf, dafs die künstliche Darstellung von Salpeter durch elektrische Verbrennung der Luft sich gegen den von der Natur gebotenen Chilesalpeter im wirtschaftlichen Kampfe nicht behaupten konnte, erwartete die deutsche Industrie vom Kalkstickstoff diesen Erfolg.

Indessen kam man im Laufe der letzten Jahre zu der Überzeugung, dafs der Kalkstickstoff direkt als Düngemittel nur dann

zu gebrauchen ist, wenn der Boden nach erfolgter Düngung längere Zeit brach liegen kann und dadurch der Kohlensäure der Luft Gelegenheit geboten wird, die langsam verlaufende Überführung in Harnstoff zu vollenden. Frischer Kalkstickstoff erwies sich als Gift und wurde sogar wiederholt empfohlen, um Unkraut auf den Äckern zu vertilgen.

Diese Giftwirkung rührt abgesehen von Beimengungen an Phosphorcalcium, Calciumcarbid und Ätzkalk von dem Cyanamid her, das ja dem Kalkstickstoff nach der Formel

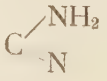


zugrunde liegt und durch saure Agentien, wie sie z. B. die Wurzelhaare der Pflanzen ausscheiden, zunächst frei gemacht wird. Bedingungsweise ist aber der Kalkstickstoff für die Landwirtschaft trotz mancherlei Enttäuschung doch von bleibendem Wert.

Mannigfaltiger und wohl auch günstiger sind die Aussichten für die Verwertung des Kalkstickstoffs in der chemischen Industrie. Er kann als Ausgangsmaterial für die in der Goldgewinnung hoch wichtigen Cyanidlaugen dienen, indem er mit Chlornatrium und Kohle bei ca. 800° gröfstenteils zu Cyannatrium und Chlorcalcium umgesetzt wird. Ferner läfst sich aus dem Kalkstickstoff durch alkalische Hydrolyse bei höheren Temperaturen Ammoniak darstellen. Andererseits führt die saure Hydrolyse zu Harnstoff, der in steigendem Mafse als Zusatz zu Explosivstoffen gebraucht wird, um das Mündungsfeuer zu vermindern, was ja von militärischen Kreisen mehr und mehr gefordert wird. Ganz wesentlich ist die erwähnte Verwendung des Harnstoffs zur Verhütung der schlagenden Wetter in den Kohlenbergwerken, weil durch Beseitigung des Mündungsfeuers die Entzündbarkeit der schlagenden Wetter bei Sprengungen vermindert wird.

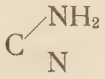
Für die Reingewinnung von Nickel und für dessen quantitative Bestimmung ist der Kalkstickstoff ebenfalls wichtig geworden, weil er leicht in das Dicyandiamidinsulfat übergeführt werden kann, das Nickelsalze zum Unterschiede von Kobalt- oder Eisensalzen als gelbes Nickeldicyandiamidin ausfällt.

Weil das dem Kalkstickstoff zugrunde liegende Cyanamid



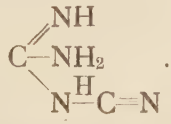
eine der reaktionsfähigsten Substanzen der Chemie ist, kann bestimmt angenommen werden, dafs die synthetische Chemie noch grofsen Nutzen aus diesem Material ziehen wird.

Das Cyanamid

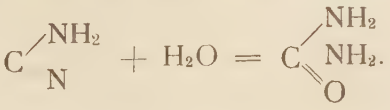


war früher nur schwer zugänglich aus Bromcyan und Ammoniak, hat aber trotz diesem Mifsstand schon zu vielen interessanten Arbeiten gedient. So läfst sich durch Erhitzen von Cyanamid mit Jodammonium jodwasserstoffsaures Guanidin gewinnen, direkte Vereinigung von Cyanamid mit Glykokoll führt zu Glykocyamin, welches unter Wasseraustritt Glykocyamidin bilden kann; das Methylderivat des Glykokolls, Sarkosin, ergibt Kreatin, woraus in analoger Weise Kreatinin entsteht; Arginin, ein Spaltungsprodukt des Eiweifses, kann synthetisch durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin dargestellt werden. Durch Addition von Stickwasserstoffsäure erhält man Amidotetrazol.

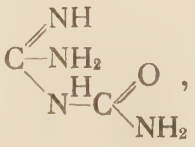
Die auffälligste Veränderung, welche das freie Cyanamid erleiden kann, ist der Übergang in das Dicyandiamid



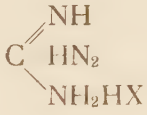
Um dieses aus Kalkstickstoff darzustellen, wird der Kalk mit Schwefelsäure, Oxalsäure oder Kohlensäure gefällt, die wäfsrige Lösung von Cyanamid ammoniakalisch gemacht und konzentriert. Dabei kristallisiert das Dicyandiamid in grofsen farblosen Prismen. Bleibt die Reaktion sauer, so entsteht Harnstoff nach der Gleichung



Dampft man das Dicyandiamid mit Säure ab, so entstehen Salze des Dicyandiamidins



also des Guanylharnstoffes. Erwärmt man mit Königswasser, so wird der zuerst gebildete Guanylharnstoff zu Guanidinsalz oxydiert:



indem die Harnstoffgruppe zerstört wird.

Die direkte Darstellung von Guanidin aus Cyanamid und Salmiak gelingt bei höherer Temperatur. Ihr ganz analog verläuft die Darstellung von Amidoguanidinnitrat nach K. A. Hofmann und H. Hock.[1]) Bei Gelegenheit dieser Versuche ergab sich, dafs Dicyandiamid beim Erhitzen mit Hydrazinsalzen und auch mit freiem Hydrazin eine Reihe von Hydrazin-Abkömmlingen liefert, unter denen namentlich ein Körper auffiel durch die Fähigkeit, in alkalischer Lösung unter Sauerstoffaufnahme eine intensiv blauviolette Küpe zu liefern.

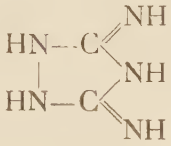
Die Entstehung eines solchen Küpenfarbstoffes aus rein aliphatischen bzw. anorganischen Stoffen war höchst merkwürdig, da bekanntlich zu tiefen Färbungen abgesehen von Metallsalzen und einigen Stoffen der Harnsäuregruppe wie Murexid und Violursäure sonst nur die hochkondensierten aromatischen Ringgebilde fähig sind.

Es erschien deshalb wünschenswert, die fraglichen Substanzen genauer zu untersuchen und dieser Aufgabe ist die vorliegende Dissertation gewidmet.

1) Ber. 43, 1866; Hock, Inaug.-Diss., München 1911.

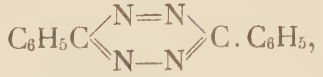
B. Ergebnisse der Arbeit.

Pellizzari[2]) hat gefunden, dafs Hydrazinchlorhydrat mit Dicyandiamid bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° ein ringförmiges Gebilde aus zwei Kohlenstoff- und fünf Stickstoffatomen liefert, das er Guanazol nannte. Die von ihm aufgestellte Strukturformel



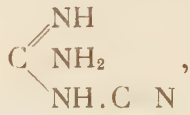
reiht diese Verbindung in die Klasse der Triazole ein und entspricht den bislang bekannten Reaktionen, insbesondere dem Verhalten des Guanazols gegen Dicyandiamid bei weiterem Erhitzen. Beim Kochen der wäfsrigen Chlorhydratlösung mit Dicyandiamid entsteht Guanazoguanazol[3]) $C_4H_6N_8$.

Ich erhielt bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei Zimmertemperatur zunächst ein auffallend schön rot gefärbtes Produkt, das allerdings nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Doch darf als nahezu sicher gelten, dafs es sich hier um ein Tetrazin handelt. Denn die Farbe entspricht vollkommen dem charakteristisch blaustichig roten Ton des Tetrazins von Curtius.[4]) Zudem gelang mir die glatte Darstellung des phenylierten Tetrazins



2) G. 21, II, 141; 24 I, 481; L'Orosi 17, 182; Beilstein IV, 1312.
3) Pellizzari, Roncagliolo, G. 31, I, 500.
4) cf. J. p. Ch. 50, S. 256; Pinner, Annalen 297, S. 264.

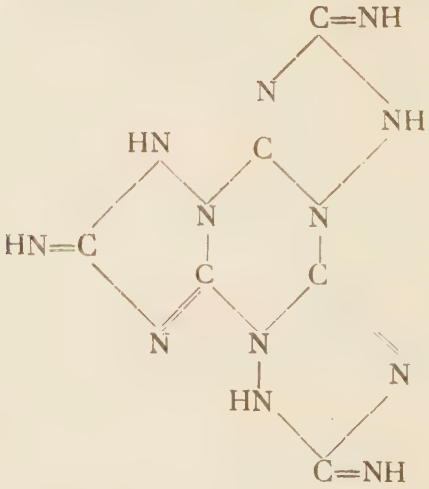
indem ich Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf Benzonitril wirken liefs. Auch andere Nitrile, z. B. Acetonitril,[5]) liefern unter den gleichen Bedingungen die rote Farbe der Tetrazine. Da nun das Dicyandiamid das Nitril der Guanidinkarbonsäure ist nach der Formel



so darf man schliefsen, dafs hier wie bei den anderen Nitrilen die nach Zusatz von Hydrazinhydrat an der Luft zuerst auftretende blaustichig rote Farbe einem Tetrazin zukommt.

Bei längerer Einwirkung, zumal in der Wärme, verschwindet dieses Tetrazin wieder und man erhält in vorzüglicher Ausbeute das Guanazol, ohne dafs man den verhältnismäfsig umständlichen Weg zu gehen brauchte, den Pellizzari vorschrieb.

Steigt bei der Reaktion zwischen Hydrazinhydrat oder Chlorhydrat und Dicyandiamid die Temperatur über 100°, so findet plötzlich Aufschäumen statt und das Thermometer steigt rapide bis 300°. Den hiebei entstehenden Körper habe ich ausführlich untersucht und festgestellt, dafs er im wesentlichen das Trisdesamidoguanazol von der Formel:

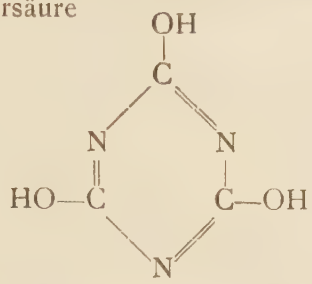


vorstellt. Um ein reines Produkt zu erzielen, ging ich von reinem Guanazol bzw. dessen Chlorhydrat aus und wies nach, dafs diese

5) J. p. Ch. 50, S. 255; Pinner, Annalen 297, S. 231.

bei 260—270° unter Austritt von je einem Mol Ammoniak bzw. Chlorammon das Trisdesamidoguanazol, kurz Pyroguanazol genannt, liefern.

Die Art der Vereinigung der Guanazolmoleküle zum Pyroguanazol, wie sie die obenstehende Formel zum Ausdruck bringt, erkannte ich durch den Abbau mittels alkalischer Permanganatlösung, der schliefslich zur Cyanursäure

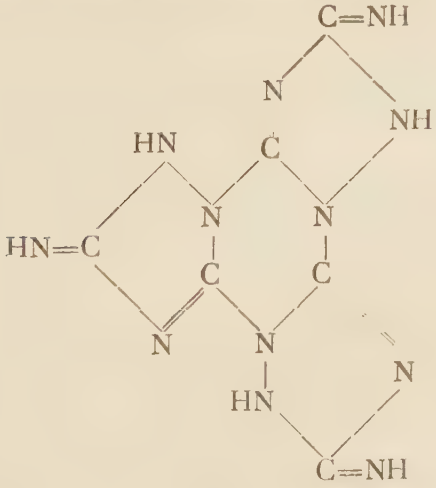


führte.

Dieser Abbau verläuft über mehrere charakteristische Zwischenstufen, von denen isoliert wurden:

1. das erste Oxydationsprodukt mittels alkalischer Permanganatlösung von der Formel $C_4H_4N_6O_2$ und das Silbersalz $C_4H_2Ag_2N_6O_2$;
2. das Produkt der alkalischen Oxydation durch Luftsauerstoff, besser Hydroperoxyd $(C_4N_7OH_5)_2NH_3$ mit dem Silbersalz $C_4N_7OH_3Ag_2, NH_3$;
3. das Produkt der Oxydation mittels Caroscher Säure $C_6N_9O_3H_3 . 2NH_3$ mit dem Silbersalz $C_6N_9O_3Ag_3 . 3NH_3$.

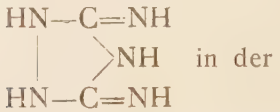
Nach der oben für das Pyroguanazol aufgestellten Formel



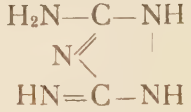
verläuft die Kondensation der Guanazolmoleküle nach dem Schema

$$3C_2H_5N_5 - 3NH_3 = C_6N_{12}H_6,$$

wobei also das Guanazol



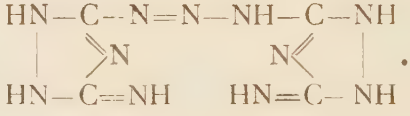
in der tautomeren Formel



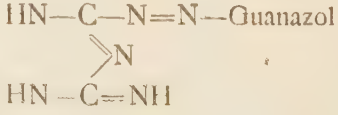
reagiert.

Diese enthält eine Amidogruppe an einen Triazolring gebunden, die bei der Kondensation als Ammoniak bzw. Salmiak austritt.

Es erschien nun wünschenswert, noch speziell den Nachweis zu führen, dafs diese Formel nicht nur ad hoc, sondern auch in anderen Fällen annehmbar ist. Dieser Nachweis gelang mir durch die Darstellung einer schön kristallisierenden Diazoamidoverbindung

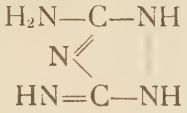


Schon Pellizzari[6]) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Guanazol mit Nitrit und verdünnter Säure einen amorphen orangeroten Körper liefert, den er als ein Nitrosoprodukt ansprach. Meine mit Hilfe von Ammonnitrit schön kristallisierte Verbindung enthält keinen Sauerstoff, kann also kein Nitrosokörper sein. Da sie mit β-Naphtylamin in saurer Lösung einen Azofarbstoff liefert, kann sie nur als eine Diazoamidoverbindung im Sinne der oben angeführten Formel aufgefafst werden. Das diesem Körper vorausgehende Diazoniumsalz läfst sich nicht isolieren, weil in saurer Lösung fast momentan eine Kuppelung mit noch nicht diazotiertem Guanazol erfolgt, indem ein feurig orangeroter Amidoazofarbstoff ausfällt. Nach der Analyse dürfte dieser der Formel



6) Pellizzari, Roncagliolo, G. 31, I.

entsprechen, wobei aber die Stelle, in welche die Diazogruppe trat, unbestimmt bleibt. Dies hat für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung, weil es ja nur auf den Nachweis ankam, dafs das Guanazol im Sinne der Aminoformel

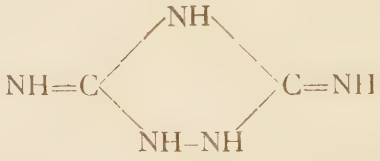


reagieren kann.

C. Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Guanazol.

Pellizzari[7]) erhielt das Guanazol



durch zehnstündiges Erhitzen von drei Teilen Dicyandiamid mit 2,5 Teilen Hydrazinchlorhydrat und 1,5 Teilen Alkohol im Rohre auf 100°. Die Isolierung gelingt durch Fällung mit Kupfersulfatlösung in schwach ammoniakalischer Lösung, Zerlegung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Ausfällung der Schwefelsäure durch Baryt. Es bildet aus Wasser monokline Prismen vom Schmelzpunkt 208°, mit Eisenchlorid ergibt es tiefe Rotfärbung, mit Kupfersalz einen erbsengrünen Niederschlag.

Ich fand, dafs man viel einfacher zum reinen Guanazol gelangt, wenn man eine Mischung von Dicyandiamid mit der 1,2fach molekularen Menge Hydrazinhydrat allmählich auf dem Wasserbad erhitzt. Mit steigender Temperatur tritt klare, etwas rötlich gefärbte Lösung ein und bei ca. 100° beginnt eine lebhafte Ammoniakentwicklung, die bei zu raschem Erhitzen leicht stürmischen Verlauf nimmt. Ist die Reaktion beendet, was durch zwei- bis dreistündiges Erwärmen auf 110° rascher und vollständiger erreicht

7) G. 21, II, 141; 24, I, 481; L'Orosi 17, 182; Beilstein IV, 1312.

werden kann, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei — Guanazol —, das zur näheren Untersuchung aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert wird.

Die vollkommene Identität der auf verschiedenem Wege gewonnenen Körper wird neben der Übereinstimmung der qualitativen Reaktionen noch durch die quantitative Untersuchung bestätigt.

Bei der Verbrennung der über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrockneten Substanz lieferten

0,1543 g 0,1293 g CO_2.

0,1430 g 88,4 ccm N_2 (24°, 760 mm).

Ber.:	Gef.:
C 24,62%	C 24,24%.
N 70,70%	N 71,04%.

Charakteristisch und für die späteren Feststellungen wichtig ist das Verhalten des Guanazols gegen saure wie alkalische Permanganatlösung.

Um dieses zu prüfen, wurde eine abgewogene Menge des Körpers in einen Fraktionierkolben gebracht, der mit einem mit starker Lauge beschickten Azotometer verbunden war. Durch den Hals führte ein Tropftrichter, ferner ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlensäure. Vor Beginn des Versuches wurde das Ablaufrohr des Trichters vollkommen mit Flüssigkeit angefüllt, dann Kohlensäure eingeleitet bis sämtliche Luft aus dem Apparat verdrängt war und im Azotometer sich keine Blasen mehr ansammelten. Mit dem Zufliefsen des Permanganats begann sofort eine lebhafte Gasentwicklung; nach deren Beendigung wurde durch Kohlensäure das Gasgemisch ins Azotometer gespült und durch Behandlung mit alkalischer Pyrogallollösung bis zur Volumenkonstanz von Sauerstoff befreit.

In heifser, verdünnt schwefelsaurer Lösung — 15 ccm 10proz. Schwefelsäure auf 15 ccm kalt gesättigte Permanganatlösung — werden ziemlich genau zwei Atome Stickstoff frei.

0,1582 g Subst. lieferten 42,4 ccm N (28°, 752 mm).

0,1575 g Subst. lieferten 39,6 ccm N (23°, 761 mm).

Für 2 N:

Ber.: N 28,28%. Gef.: N 29,90%; 29,03%.

Unter diesen Bedingungen wird also nur der Hydrazinrest des Guanazols zu freiem Stickstoff oxydiert; die drei übrigen Stickstoffatome treten als Blausäure und Ammoniak aus.

Die Stickstoffbestimmung mit alkalischem Permanganat wurde in der Anhängeflasche in der bekannten Weise ausgeführt. Bei 20° traten aus dem Guanazol maximal zwei Atome Stickstoff aus.

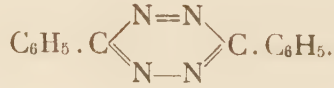
0,0712 g Subst. lieferten 14,7 ccm N (0°, 760 mm).
0,1066 g Subst. lieferten 26,3 ccm N (21°, 751 mm).

Ber.:	Gef.:
N 28,28%	N 25,92%.
—	N 27,59%.

II. Bildung eines Tetrazins.

Wie weiter oben bemerkt, zeigt sich, bevor die Bildung von Guanazol eintritt, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Mischung von Dicyandiamid mit Hydrazinhydrat eine durch den Luftsauerstoff bewirkte intensive Rotfärbung. Diese beruht höchst wahrscheinlich auf der Reaktion der Cyangruppe —C≡N des Dicyandiamids mit dem Hydrazinhydrat, wodurch ein leicht zum Tetrazin oxydierbares Hydrotetrazin entsteht. Hiefür spricht die schön blaustichig-rote Farbe des Produktes, sowie die Beobachtung, dafs auch andere Nitrile, zumal Acetonitril und Benzonitril, mit Hydrazinhydrat beim Stehen an der Luft Tetrazine liefern.

So fand ich, dafs Benzonitril mit der gleich molekularen Menge Hydrazinhydrat bald starke Rotfärbung zeigt. Nach einigem Stehen schieden sich Kristalle ab, die jedoch durch verschiedene Färbung leicht verschiedene Verbindungen verrieten. Sie wurden in Alkohol gelöst und Luft durchgeleitet. Beim Einengen scheiden sich die prächtigen, blaustichig-roten, flachen Prismen von Diphenyltetrazin ab:



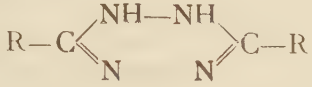
Analyse:

0,1332 g Subst. lieferten 27,2 ccm N (20°, 761 mm).

Ber.: N 23,92%. Gef.: N 23,73%.

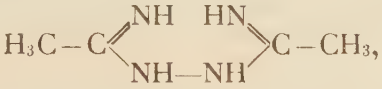
Schmelzpunkt 195°.

Pinner[8]) hat diese Verbindung zuerst hergestellt aus Benzimidoäther. Er liefs den Imidoäther, mit einem Überschufs von Hydrazinhydrat versetzt, erst etwa acht Tage lang stehen, filtrierte dann von dem Dihydrotetrazin



ab, neben dem sich noch das Oxydationsprodukt befindet, engte auf dem Wasserbad ein, wobei sich die langen, feinen Nadeln des Dihydrotetrazins ausscheiden. Durch den Sauerstoff der Luft geht dieses in Tetrazin über.

Auch Acetonitril nimmt mit Hydrazinhydrat an der Luft eine blaustichig-rote Farbe an. Aber es scheidet sich nach einiger Zeit nicht das entsprechende Tetrazin ab, sondern das farblose Methyl-Hydrazin-carbimin



das Curtius[9]) aus dem bei 150° erzielten Reaktionsprodukt isoliert hat.

Analyse:

0,0888 g Subst. lieferten 39,4 ccm N (29°, 751 mm).

Ber.: N 49,12%. Gef.: N 49,56%.

Schmelzpunkt 197°.

Phenylisonitril mit Hydrazinhydrat gab keine charakteristische Färbung.

III. Bildungsweise und Darstellung von Pyroguanazol.

Zur Darstellung von Pyroguanazol wird das aus Wasser oder Sprit umkristallisierte Guanazol im Ölbade langsam auf 270° erhitzt. Schon bei niederen Temperaturen treten Kondensationen ein, die sich beim Lösen in verdünnter Lauge an der charakteristischen Fär-

8) Pinner, A. 297; A. 298.
9) Curtius, J. p. Ch. 50, S. 256.

bung erkennen lassen. Das bis auf 150° erhitzte Reaktionsgemisch färbte sich nur gelblich mit Lauge; bei 200° trat gelblichrote, bei 215°—230° leuchtend rote, bei 235°—245° kirschrote, bei 260° violettrote, bei 270° intensiv blauviolette Färbung auf.

Erhitzt man das Chlorhydrat des Guanazols, so zeigen sich die gleichen Färbungen bei nahezu denselben Temperaturen.

Entsprechend dieser qualitativen Übereinstimmung ergaben quantitativ durchgeführte Versuche, dafs sowohl mit der freien Base als auch mit dem Chlorhydrat bei halbstündigem Erhitzen auf 275° die Bildung des in Alkali mit blauvioletter Farbe löslichen Stoffes beendet wird unter Austritt von ein Mol Ammoniak für ein Mol Guanazol.

Gewogene Menge Chlorhydrat bzw. freie Base wurden in einer tubulierten Retorte im Ölbade langsam auf 275° erhitzt. Durch einen Luftstrom wurden die Sublimationsprodukte in angesäuertem Wasser niedergeschlagen. Durch Destillation mit Kalilauge und Titration mit Rosolsäure als Indikator wurde das darin enthaltene Ammoniak bestimmt.

0,2516 g Chlorhydrat lieferten 19,70 ccm $n/_{10}NH_3$.

0,1705 g Chlorhydrat lieferten 12,32 ccm $n/_{10}NH_3$.

Ber.:	Gef.:
NH_3 12,59%	NH_3 13,36%.
—	NH_3 12,46%.

0,1168 g der freien Base entsprechen 12 ccm $n/_{10}NH_3$.

Ber.: NH_3 17,18%. Gef.: NH_3 17,46%.

Die Isolierung des Guanazols ist nicht erforderlich; man kann direkt aus Hydrazinhydrat und Dicyandiamid Pyroguanazol erhalten, das auftretende Tetrazin verschwindet bei weiterem Erhitzen wieder vollständig.

Zur Reinigung kocht man das fast weifse Reaktionsprodukt mit viel Wasser und läfst die eingeengten Filtrate abkühlen. Der Rückstand gibt bei der gleichen Behandlung mit verdünnter Salzsäure noch etwas Chlorhydrat, aus dem durch Lösen in heifsem Ammoniakwasser und Abdunsten des Ammoniaks das Pyroguanazol kristallisiert erhalten wird: weifse, kugelige Aggregate, die aus doppeltbrechenden Fasern bestehen und im polarisierten Licht kreuzartige Aufhellung zeigen.

Analyse der freien Base $C_6N_{12}H_6 . H_2O$:

0,1204 g Subst. lieferten 0,1202 g CO_2, 0,0422 g H_2O.
0,1087 g Subst. lieferten 60,6 ccm N (22°, 756 mm).

Ber.:	Gef.:
C 27,27%	C 27,23%.
H 3,03%	H 3,92%.
N 63,64%	N 64,12%.

Je nach der Konzentration der angewandten Salzsäure enthält das Chlorhydrat zwei oder ein Mol Säure.

Die Analyse des Dichlorhydrats ergibt die Werte:

0,1537 g Subst. lieferten 0,1230 g CO_2, 0,0514 g H_2O.
0,1224 g Subst. lieferten 53,6 ccm N (20°, 759 mm).
0,1826 g bei der Soda-Salpeterschmelze 0,1546 g AgCl.
0,2110 g bei der Soda-Salpeterschmelze 0,1804 g AgCl.

Ber.:	Gef.:
C 21,43%	C 21,83%.
H 3,75%	H 3,72%.
N 50,00%	N 50,75%.
Cl 21,13%	Cl 20,94 bzw. 21,15%.

Zufolge der geringen Basizität der Verbindung war das Monochlorhydrat schwieriger rein zu fassen. Dem berechneten Chlorgehalt von 11,83% entsprechen Werte von 9—12%.

Überschüssiges Platinchlorid fällt aus der warmen Lösung in 3proz. Salzsäure beim Erkalten das Chloroplatinat in Gestalt von blafsgelben, faserig aneinander gereihten doppeltbrechenden Flittern mit der Zusammensetzung $(C_6N_{12}H_6, H_2O)_4PtCl_6H_2$.

Analyse:

Beim Verglühen lieferten 0,1860 g Subst. 0,0244 g Pt.
0,1548 g ergaben 62,6 ccm N (23°, 760 mm).

Ber.:	Gef.:
Pt 13,30%	Pt 13,12%.
N 45,84%	N 46,03%.

Die sehr beträchtlichen, in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstände enthalten noch sehr viel Pyroguanazol, wahr-

scheinlich in höher kondensiertem Zustande. Durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge in einer Wasserstoffatmosphäre oder unter einer Ätherschicht wird der Rest des Pyroguanazols erhalten. Die alkalische Lösung wird in Salzsäure einfiltriert. Die zuerst sehr voluminöse, wasserhaltige Fällung wird durch Eindampfen auf dem Wasserbad pulverig und kann danach mit verdünnter Salzsäure völlig rein ausgewaschen werden. Aus der Analyse wird ersichtlich, dafs das Pyroguanazol bei dieser Art der Reinigung keine Veränderung erfährt.

0,1386 g Subst. lieferten 0,1241 g CO_2, 0,0422 g H_2O.
0,1056 g Subst. lieferten 52,1 ccm N (24°, 766 mm).
0,1978 g Subst. lieferten 0,0872 g AgCl.

Für $C_6N_{12}H_6 . H_2O . HCl$:

Ber.:	Gef.:
C 24,00%	C 24,42%.
H 3,00%	H 3,40%.
N 56,00%	N 56,83%.
Cl 11,83%	Cl 10,91%.

IV. Eigenschaften und Struktur des Pyroguanazols.

Verhalten von Pyroguanazol bei der Oxydation mit Permanganat.

Wenn das Pyroguanazol in der angedeuteten Weise durch Kondensation des Guanazols zustande kommt, wird die Behandlung mit Permanganat Einblick in die Art der Ringschliefsung erlauben.

In heifser, verdünnt schwefelsaurer Lösung macht Permanganat aus dem Guanazol ziemlich genau zwei Atome Stickstoff frei; unter denselben Verhältnissen müssen bei der Zerstörung des Pyroguanazols, wenn es nichts anderes als drei kondensierte Guanazolringe enthält $3 \times 2 = 6$ Atome Stickstoff pro ein Mol $C_6N_{12}H_6 . H_2O$ entwickelt werden.

0,1139 g Subst. lieferten 32,0 ccm N (21°, 759 mm).
0,1930 g Subst. lieferten 56,4 ccm N (21°, 759 mm).

Für 6 N:

Ber.:	Gef.:
N 31,82%	N 33,75%.
—	N 32,45%.

Diese Übereinstimmung spricht für die Richtigkeit der Annahme, dafs das Pyroguanazol lediglich aus kondensierten Guanazolmolekülen besteht.

Bei dem schrittweisen oxydativen Abbau mit alkalischem Permanganat werden je nach den eingehaltenen Bedingungen zwei verschiedene Produkte erhalten.

Behandelt man das Pyroguanazol mit heifser Permanganatlösung, so werden die drei Guanazolringe bis auf den zentralen Teil wegoxydiert und es hinterbleibt Cyanursäure. Sie wurde aus dem mit Salzsäure abgedampften Filtrat vom Mangandioxyd mit heifsem Wasser ausgezogen und als Kupferammoniumsalz isoliert. Dieses sehr charakteristische dunkel rötlich amethystfarbene Salz entspricht vakuumtrocken der Zusammensetzung $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2NH_3$.

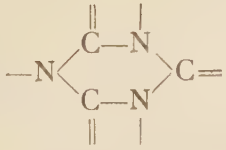
0,1821 g Subst. lieferten beim Verglühen 0,0416 g CuO.

0,1718 g Subst. lieferten beim Verglühen 0,0388 g CuO.

Ber.:	Gef.:
Cu 18,06%	Cu 18,25%.
—	Cu 18,04%.

Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde die freie Säure gewonnen, daraus ihr Natriumsalz[10]) hergestellt. Dieses ist in heifser konzentrierter Natronlauge schwer löslich; beim Erwärmen auf einem Uhrglas erscheinen von dem Punkt aus, wo die Flamme auftrifft, prächtige feine Nadeln des Natriumcyanurates, welche beim Erkalten wieder verschwinden. Beim trockenen Erhitzen traten die stechend riechenden Dämpfe der Cyansäure auf.

Daraus geht zur Genüge hervor, dafs die der symmetrischen Kondensation dreier Guanazolringe entsprechende Strukturformel den innern Kern



enthält, aus dem schliefslich die Cyanursäure bzw. Isocyanursäure hervorgeht.

10) A. W. Hofmann, B. 3, S. 769.

Wird bei der Oxydation die Temperatur von 20° innegehalten, so werden zunächst nur zwei Guanazolringe zerstört und man erhält einen Körper mit einem Guanazolring $C_4H_4O_2N_6$.

Nun gibt Guanazol bei der Umsetzung mit alkalischem Permanganat bei 20° zwei Stickstoffatome ab, es mufs demnach ein Mol Pyroguanazol $C_6N_{12}H_6aq$ bei derselben Behandlung unter Hinterlassung eines Moles $C_1H_1O_2N_6$ vier Atome Stickstoff abgeben. Nach zwölfstündiger Einwirkung lieferten

0,1458 g Subst. 27,33 ccm N reduz.

Für 4 N:

Ber.: N 21,21%. Gef.: N 23,44%.

Der Körper wird aus dem Filtrat vom Mangandioxyd erhalten. Man dampft mit Salzsäure ab, behandelt dann mit heifsem Wasser zur Entfernung der etwa entstandenen Cyanursäure und wäscht schliefslich den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus. Durch Lösen in heifsem Ammoniak und Fällen beim Abdunsten des Ammoniaks kann die Substanz gereinigt werden. Sie bildet dann ein goldgelbes, aus sehr kleinen doppeltbrechenden Blättern bestehendes Pulver, das nach dem Trocknen im Vakuum der Formel $C_1H_4N_6O_2$ entspricht.

Analyse:

0,1138 g Subst. ergaben 0,1160 g CO_2, 0,0303 g H_2O.

0,1115 g Subst. ergaben 48,5 ccm N (26°, 764 mm).

Ber.:	Gef.:
C 28,57%	C 27,78%
H 2,35%	H 2,96%.
N 50,00%	N 49,92%.

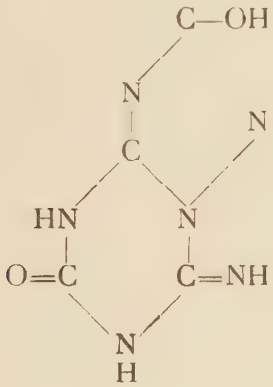
Verdünnte Kalilauge löst mit intensiv goldgelber Farbe und spaltet beim längeren Kochen allmählich gegen ein Mol Ammoniak ab. Fehlingsche Lösung bildet zunächst eine dunkelgrüne Mischung, aus der beim Erhitzen ohne Reduktion dunkelbraune Flocken ausfallen. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung liefert die alkalische Lösung ohne Reduktion ein schönes rotviolettes bis purpurfarbenes Silbersalz, das nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser und Trocknen im Vakuum dunkelviolett erscheint.

Analyse:

0,1030 g Subst. geben beim Verglühen 0,0580 g Ag.
0,1432 g Subst. lieferten 27,7 ccm N (28°, 760 mm).

Ber.:	Gef.:
Ag 56,54%	Ag 56,31%.
N 21,99%	N 21,87%.

Weil das Silbersalz sehr auffallend tief gefärbt ist und kein Ammoniak enthält, schliefse ich weiter auf das Vorhandensein zweier saurer Imidogruppen und gelange so zu der einer Isocyanursäure entsprechenden Strukturformel



Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf Pyroguanazol.

Gegen wäfsrige und gegen konzentrierte Säuren ist das Pyroguanazol aufserordentlich beständig. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 170° nicht zersetzend. Erst durch Erhitzen mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 190° tritt langsam Zersetzung ein, deren Hauptprodukt Melanurensäure, $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$, ist. Gleich beständig ist es gegen Salzsäure: 4,5 g Pyroguanazol mit 40 ccm Wasser und 30 ccm rauchender Salzsäure wurden bei 130° binnen zehn Stunden kaum verändert; erst nach 24stündigem Erhitzen auf 170° war der gröfste Teil in Kohlensäure, Salmiak und Hydrazinchlorhydrat gespalten, welch letzteres als Benzalazin vom Schmelzpunkt 93° isoliert und identifiziert wurde, nachdem vorher das Ammoniak durch Einengen

mit Kalilauge vertrieben war. Doch blieb auch bei dieser Spaltung noch ein Teil Pyroguanazol unverändert.

Auch nach Zusatz von Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd tritt in der Hitze bei gewöhnlichem Druck keine tiefergehende Zersetzung ein, sondern es bilden sich gelbgefärbte Oxydationsprodukte.

Sehr auffallend verhält sich das Pyroguanazol in konzentriert schwefelsaurer Lösung gegen oxydierende Mittel. So tritt z. B. auf Zusatz von Nitrit oder Nitrat eine intensiv gelbrote, der Brucinreaktion ähnliche Farbe auf, die beim Erwärmen in Blau umschlägt und dann sogleich unter Gasentwicklung verschwindet. Chromsäure liefert eine tiefbraunrote Farbe, die beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung in Grün übergeht.

Carosche Säure wirkt nur teilweise oxydierend, wahrscheinlich in der Weise, dafs sie die Guanazolgruppen in Oxytriazole überführt. Trägt man 3 g des trocknen Pyroguanazols in eine Mischung von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Perhydrol ein, so erfolgt allmählich Auflösung mit gelber Färbung ohne erhebliche Gasentwicklung. Nach 24 Stunden fällt beim Eingiefsen in Wasser ein sattgelber Niederschlag aus, der sich in Kalilauge mit leuchtend rotbrauner Farbe löst. Nach dem Abdampfen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, das sich teilweise in Ammoniakwasser löst. Aus dem tiefrotgelben ammoniakalischen Filtrat scheidet sich beim Abdunsten des Ammoniaks ein schönes, gelbes Pulver ab, dessen Analyse annähernd der Formel $C_6N_9O_3H_3 . 2NH_3$ entsprach.

0,1223 g Subst. lieferten 58,6 ccm N (24°, 767 mm).

Ber.: N 54,42%. Gef.: N 55,32%.

Genauere Werte gab das aus der Alkalilösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefällte braune Silbersalz.

Analyse für $C_6N_9O_3Ag_3 . 3NH_3$.

0,2320 g Subst. lieferten beim Verglühen 0,1212 g Ag.

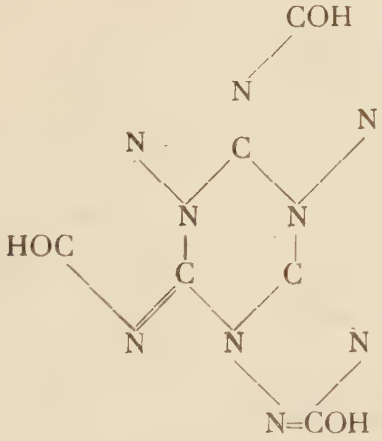
0,1408 g Subst. lieferten 36,6 ccm N (28°, 751 mm).

Ber.:	Gef.:
Ag 52,18%	Ag 52,10%.
N 27,02%	N 26,81%.

Jodkalium entzieht diesem Silbersalz die färbende Säure und hinterläfst Jodsilber, das sich in Thiosulfat klar auflöst. Es findet also bei der Fällung aus stark alkalischer Lösung keine Reduktion zu metallischem Silber statt. Dagegen liefert die tiefviolette alkalische Lösung von Pyroguanazol mit ammoniakalischer Silberlösung einen grünlichgrauen Niederschlag, der unter Abscheidung von metallischem Silber rasch dunkelgrau wird.

Es sind demnach die reduzierend wirkenden Hydrazinteile durch die Carosche Säure oxydiert worden, aber ohne Zerstörung der Guanazolringe. Denn beim Kochen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entweichen noch über 15 Prozent Stickstoff und das Guanazol selbst bildet mit wasserstoffsuperoxyd-haltiger Schwefelsäure ohne Stickstoffentwicklung eine gelbe Lösung, die mit Kupfersulfat-Natriumacetat noch den charakteristischen erbsengrünen Niederschlag der Ausgangssubstanz liefert.

Weil das Silbersalz in der Färbung der alkalischen Lösung entspricht und Ammoniak enthält, nehme ich an, dafs eine Sauerstoffsäure vorliegt, die aus drei kondensierten Oxytriazolringen besteht im Sinne der Formel



Verhalten von Pyroguanazol gegen Sauerstoff in alkalischer Lösung.

Bei völligem Luftabschlufs oder in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Zinkstaub, Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrosulfit löst sich Pyroguanazol in verdünnter Alkalilauge fast farblos auf. Zur Untersuchung etwa eintretender Veränderungen wurde Pyroguanazol mit Natriumamalgam und Wasser im Erlenmeyer zusamengebracht

und die Luft durch einen Wasserstoffstrom verdrängt. Sobald klare Lösung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit in vorgelegte Salzsäure gedrückt, die das Pyroguanazol sofort fällte. Durch Abdampfen mit Salzsäure und Auswaschen mit verdünntem Ammoniakwasser wurde die freie Base wiedergewonnen. Die Analyse für das so behandelte Präparat stimmte mit der des Ausgangsproduktes überein und bestätigte die Formel $C_6N_{12}H_6 . H_2O$.

0,1411 g Subst. lieferten 0,1419 g CO_2, 0,0399 g H_2O.

0,1637 g Subst. lieferten 91 ccm N (25° und 764 mm).

Ber.:	Gef.:
C 27,27%	C 27,43%.
H 3,03%	H 3,16%.
N 63,63%	N 63,86%.

Ist Luft zugegen, so zeigt sich zunächst eine rauchbraune Tönung, die sehr schnell in ein intensives Blauviolett übergeht. Sehr gut kann man diesen Vorgang verfolgen, wenn man gleiche Mengen — je 5 mg — der über Natriumamalgam-Wasserlösung und Salzsäurefällung gereinigten Substanzen, freie Base, Mono- sowie Dichlorhydrat, mit Äther überschichtet und dann je 5 ccm frisch aus Natrium und Wasser bereitete Lauge zufliefsen läfst. Es bildet sich dann über der schwachgelben bis rauchbraunen Lösung eine blauviolette Zone, die langsam nach unten zu fortschreitet.

Direkte Messungen des Sauerstoffverbrauchs aus der Volumabnahme eines abgesperrten Luftquantums ergaben nur Werte von ca. ein Prozent. Als aber das Chlorhydrat (0,1 g) im Nitrometer über Quecksilber mit 10 ccm 10proz. Lauge unter einem abgemessenen Luftquantum (20—25 ccm) bis zur maximalen Färbung behandelt wurde, zeigte die nachfolgende Analyse des verbliebenen Gases eine starke Verminderung des Sauerstoffgehaltes.

So wurde gefunden, dafs das Chlorhydrat, $C_6N_{12}H_6 . H_2O . 2HCl$ pro ein Mol (= 337) nahezu ein Atom Sauerstoff verbraucht.

Gef.: 14,5—15,2 g.

Dabei tritt allmählich Stickstoff aus, wie die Differenz zwischen der direkten Volumabnahme und der Verminderung des Sauerstoffgehaltes im Gasrest ergab. Es mufs daher das entsprechende Thalliumsalz einen verminderten Stickstoffgehalt zeigen. Das Salz wurde

in folgender Weise erhalten: 2 g Pyroguanazol wurden in 15 ccm reinster 10proz. Kalilauge und 100 ccm Wasser gelöst und in eine 40° warme Lösung von Thallonitrat einfiltriert, so dafs 3—4 Mol Thallonitrat auf ein Mol Pyroguanazol treffen. Der violettschwarze Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

Analyse: $C_6N_{11}H_3Tl_2O$:

0,1256 g Subst. mit $PbCrO_4$ + CuO verbrannt, lieferten 25,4 ccm N (23°, 761 mm) nach Pyrogallolabsorption.

0,2070 g Substanz wurden mit 3 ccm Salpetersäure im Einschmelzrohr drei Stunden auf 180—200° erhitzt, der Röhreninhalt abgedampft, dann der Rückstand mit heifsem Wasser aufgenommen und mit Jodkalilösung in schwachem Überschufs versetzt. Nach dem Erkalten wurde die mit 1—2 Tropfen Salpetersäure angesäuerte Lösung filtriert und das Thalliumjodid mit 82proz. Sprit gewaschen.

Gef.: 0,2116 g TlJ.

Ber.:	Gef.:
N 23,58%	N 23,39%.
Tl 62,48%	Tl 63,00%.

Wird die alkalische Lösung heifs bereitet, so tritt noch mehr Stickstoff aus wie die Analyse des Thalliumsalzes ergibt.

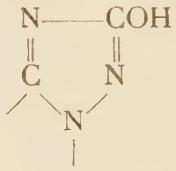
Darstellung des Thalliumsalzes $(C_6N_{10}O_2)_2Tl_3H$: Die Lösung von 3 g Pyroguanazol in 150 ccm 3proz. reinster Lauge wurde heifs filtriert, an der Luft oxydiert und mit der heifsen Lösung von 40 g Thallosulfat in 800 ccm Wasser versetzt. Trotz stark alkalischer Reaktion fiel ein tief grünblauer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Kalilauge löst, im Überschufs angewendet, mit violetter Farbe, ebenso Chlorkaliumlösung, wenn man erwärmt.

0,1702 g Subst. ergaben 0,0821 g CO_2,
0,1555 g Subst. ergaben 35,8 ccm N (24°, 747 mm).
0,1920 g Subst. ergaben 0,1741 g TlJ.

Ber.:	Gef.:
Tl 55,64%	Tl 55,89%.
N 25,45%	N 26,01%,
C 13,09%	C 13,15%.

Der intensiv blauviolette Farbstoff des Pyroguanazols läfst sich auf ungebeizter Baumwolle befestigen, wenn man das Gewebe mit der alkalischen Lösung tränkt und dann Chlorcalciumlösung zufügt. Doch wird die violette Farbe durch Säuren, auch durch Essigsäure korinthrot.

Da die Oxydation der alkalischen Lösung an der Luft von dem blauvioletten Stoff weiter schreitet über bordeauxrote Töne zu Braungelb, ist es nicht möglich die Natur der Färbung klar zu erkennen, doch tritt wahrscheinlich auch hier dieselbe Gruppierung wie in den vorhin beschriebenen Oxydationsprodukten, nämlich



also ein Oxytriazol farbgebend auf, deren Wirkung durch die andern Guanazolringe verstärkt wird.

Dampft man die alkalische Lösung unter Luftzutritt ein, so wird sie tiefbraunrot und gibt dann mit heifsem Wasser ein leuchtend braungelbes Filtrat. Der nach dem Abdampfen und Auswaschen mit Salzsäure hinterbleibende, tief orangegelbe Körper löst sich in heifsem Ammoniakwasser mit dunkelorangegelber, intensiver Farbe und fällt daraus beim Abdunsten des Ammoniaks als orangegelbes Pulver nieder, dessen leuchtend rotgelbe Alkalilösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ein rotviolettes Silbersalz von der Formel $C_4N_7OH_3Ag_2, NH_3$ ausscheidet.

Analyse:

0,1346 g Subst. lieferten 33,2 ccm N (28^0, 750 mm).

0,2960 g Subst. lieferten beim Verglühen 0,1610 g Ag.

Ber.:	Gef.:
N 28,14%	N 28,10%.
Ag 54,27%	Ag 54,39%.

Schneller und besser gelangt man zu diesem Abbauprodukt durch Oxydation von Pyroguanazol mittels Hydroperoxyd in alkalischer Lösung. Die aus der tief orangegelben Flüssigkeit in der oben ange-

gebenen Weise gewonnene Ammoniakverbindung entspricht nach völligem Trocknen im Vakuum der Zusammensetzung eines sauren Ammoniumsalzes $(C_4N_7OH_5)_2NH_3$.

0,1720 g Subst. lieferten 0,1745 g CO_2, 0,0523 g H_2O.
0,1214 g Subst. lieferten 62,0 ccm N (20°, 759 mm).

Ber.:	Gef.:
C 27,35%	C 27,50%.
H 3,70%	H 3,38%.
N 59,83%	N 59,50%.
NH_3 4,84%	NH_3 5,07%.

Beim Kochen mit schwefelsaurem Permanganat werden drei bis vier Atome Stickstoff ausgegeben.

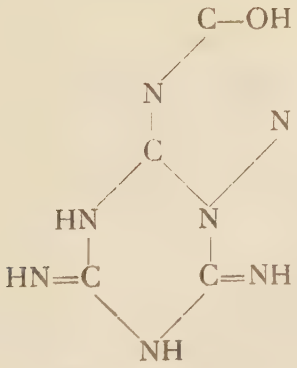
Ber.: N 11,96% bzw. N 15,95%.

Gef.: bei 0,1474 g Subst. 14,6 ccm N (23°, 768 mm).
Gef.: bei 0,1335 g Subst. 13,3 ccm N (0°, 760 mm).

Gef.: N 11,42% bzw. N 12,46%.

Pro ein Mol $C_4N_7OH_5$ also rund zwei Atome. Daraus darf man auf das Vorhandensein eines Guanazolringes schliefsen.

Da die Färbung der Alkalilösung und des Silbersalzes unverkennbar auf die Analogie mit dem Zwischenprodukt der alkalischen Permanganat-Oxydation hinweisen, erscheint mir die folgende Strukturformel zulässig.



Diese enthält einen oxydierten Guanazolring mit Melamin kondensiert, was der auffallenden Beständigkeit des Melamins gegen Alkalien entspricht. Im vorerwähnten rotvioletten Silbersalz sind die

beiden Silberatome in die beiden Imidogruppen eingetreten, während das saure Oxytriazol noch Ammoniak bindet.

Verhalten beim Acetylieren.

Die auf diesem Wege zur Klarlegung der Struktur des Pyroguanazols angestellten Versuche führten zu keinem tieferen Einblick. Die Acetylierung verläuft nur bei hoher Temperatur und scheint bei zehnstündigem Erhitzen auf 125° mit Essigsäureanhydrid vollständig zu werden. Das nach dem Waschen mit Essigsäureanhydrid in Äther fast farblose, pulverige Produkt löst sich in Kalilauge an der Luft mit braungelber Farbe, die bald olivgrün, moosgrün, rauchbraun und schliefslich unter Rückbildung der Ausgangssubstanz intensiv blauviolett wird.

Die Analyse des acetylierten Körpers $(C_6N_{12}H_3O)(CH_3 . CO)_5$ ergibt die Werte:

0,1662 g Subst. ergeben 0,2448 g CO_2, 0,0699 g H_2O.

0,1076 g Subst. ergeben 33,6 ccm N (25°, 763 mm).

Ber.:	Gef.:
C 40,50%	C 40,17%.
H 3,79%	H 4,70%.
N 35,44%	N 35,76%.

In dem Pyroguanazol sind demnach mindestens fünf Wasserstoffatome acetylierbar.

Wird der durch Lösen des Pyroguanazols in heifser Lauge erhaltene Körper derselben Behandlung unterworfen, so zeigt sich, dafs mit der Veränderung die Anzahl der durch Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen von fünf gegen zwei heruntersinkt. Der Stickstoffgehalt der dem Salz $C_6N_{11}H_3Tl_2O$ entsprechenden Acetylverbindung berechnet sich zu 46,52 % N; gef.: N 44,83 %.

Verhalten verwandter Verbindungen beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat.

Werden Biguanid $(CN_2H_3)_2NH$, Guanidin CN_3H_5, Melam $[(CN)_3(NH_2)_2]_2NH$ mit Hydrazinhydrat auf 275° erhitzt, so entstehen ähnliche oder vielleicht mit dem Pyroguanazol übereinstimmende

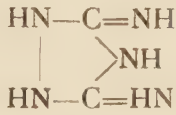
Produkte, denn Alkalilauge färbt diese Rückstände tief rotviolett bis blauviolett.

Sauerstoffhaltige Amide wie Harnstoff $CO(NH_2)_2$, Biuret $(CONH_2)_2NH$, Dicyandiamidin $CONH_2 . NH . CNHNH_2$ liefern nach analoger Behandlung sehr vergängliche blaue bis grüne Färbungen.

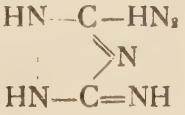
Mit Methylhydrazin oder Phenylhydrazin und Dicyandiamid sowie mit Phenylguanazol entstanden keine charakteristisch färbenden Körper.

V. Tautomerie des Guanazols.

Der von mir für das Pyroguanazol gewählten Formel liegt die Annahme zu Grunde, dafs das Guanazol



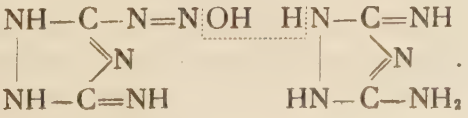
nach der tautomeren Form



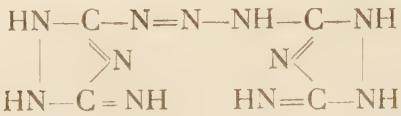
Ammoniak abspalten kann.

Für diese Annahme sollte nun noch ein spezieller Beweis erbracht werden, um die Grundlage zu sichern. Dies gelang mir durch den Nachweis einer diazotierbaren Amidogruppe im Guanazol.

Schon Pellizzari gibt an, dafs Guanazol in wäfsriger Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure einen roten Niederschlag fallen läfst, den er für ein Nitrosoguanazol hielt. Ich fand aber, dafs dieser schön orangerote Körper ein Azofarbstoff ist, entstanden aus einem Mol Diazoguanazol und einem Mol Guanazol nach der Gleichung



Die entsprechende Diazoamidoverbindung



konnte ich nach einem neuen Verfahren darstellen, das auch in anderen Fällen empfehlenswert erscheint, wo empfindlichere Amine diazotiert werden sollen. Es zeigte sich nämlich, daſs Ammonnitrit in wäſsriger oder alkoholischer Lösung beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure diazotierend wirkt, indem mit dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks das Ammonnitrit mehr und mehr zur Hydrolyse gelangt und die dabei auftretende salpetrige Säure milde und stetig fortschreitend diazotierend wirkt.

Darstellung von Ammonnitrit.

Eine konzentrierte Lösung der Verbindung läſst sich leicht erhalten, wenn man die durch Auftropfen von Salpetersäure auf ein Gemenge von Kupferfeile und Natriumnitrit erhaltenen salpetrigen Dämpfe in eine wäſsrige bzw. alkoholische Ammoniaklösung leitet. Vor dem Entweichen in die Luft läſst man die nicht absorbierten Dämpfe eine auf einer Siebplatte in einem Trichter aufgeschichtete Lage von Ammonkarbonat passieren, wodurch fast vollständige Umsetzung erzielt wird. Es läſst sich dies schön an dem Herabträufeln der öligen, konzentrierten Lösung des Salzes erkennen.

Darstellung von Diazoamidoguanazol.

1 g Guanazol werden in 20 ccm der wäſsrigen oder in 30 ccm der alkoholischen Ammonnitritlösung gelöst, filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Es scheiden sich dabei glänzende gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_4N_{11}H_7$ aus, die in Wasser kaum löslich sind. Die Analyse der mit Wasser, Sprit und Äther gewaschenen, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz ergibt die Werte:

0,1470 g Subst. ergeben 0,1198 g CO_2, 0,0483 g H_2O.

0,0632 g Subst. liefern bei der Verbrennung 40,0 ccm N (20°, 755 mm).

0,2274 g Subst. liefern beim Kochen mit 10proz. Schwefelsäure 30,4 ccm N (22°, 752 mm).

Das entwickelte Gas wurde mit Ferrosalzlösung auf einen etwaigen Gehalt an Stickoxyd, mit Sprit auf einen solchen an Stickoxydul geprüft, in beiden Fällen zeigte sich keine Volumabnahme.

	Ber.:	Gef.:
	C 22,86%	C 22,22%.
	H 3,33%	H 3,67%.
	N 73,68%	N 73,24%.
Für 2 N:	N 13,40%	N 15,29%.

Dafs beim Kochen mit Schwefelsäure nicht genau der für N_2 berechnete Wert gefunden wurde, rührt davon her, dafs die Zersetzung teilweise auch die andern Stickstoffatome ergreift und so ein Plus von 1,89% eintritt.

Fast dieselbe Stickstoffmenge wird frei, wenn man die Substanz blofs mit Wasser kocht. In beiden Fällen hinterbleibt ein dem Guanazol noch nahestehender Körper, der mit alkalischer Kupferlösung einen braunen Niederschlag ohne Reduktion erzeugt.

Erhitzt man die gelben Nädelchen des Diazoamidoguanazols, so verpuffen sie schwach unter Ausstofsen eines weifsen Rauches mit starkem Blausäuregeruch. Dieses Verhalten, wie die beim Kochen der Lösung auftretende Stickstoffentwicklung beweisen, dafs die salpetrige Säure aus dem Ammonnitrit auf das Guanazol eingewirkt hat. Dies konnte nun so geschehen sein, dafs entweder eine Nitrosogruppe oder eine Diazogruppe entstand. Gegen eine Nitrosogruppe ist aber die Analyse beweisend, weil das trockene unzersetzte Material keinen Sauerstoff enthält. Für eine Diazogruppe spricht das Verhalten gegen β-Naphtylamin in salzsaurer Spritlösung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt alsbald eine intensiv gelbrote Färbung auf, die ganz das Aussehen eines Azofarbstoffes trägt.

Wie zu erwarten stand, lösen sich die gelben Nädelchen in Wasser kaum auf, wohl aber in alkalischen Laugen und zwar mit intensiv goldgelber Farbe. Beim Kochen entweicht neben Ammoniak massenhaft Stickstoff und die Farbe spielt nach braunrot hinüber. Mit Fehling-

scher Lösung erfolgt dann keine Reduktionswirkung, sondern die Lösung wird klar grün gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung scheidet aber beim Erwärmen dunkles Metall ab.

Sehr interessant und wohl entscheidend für die Auffassung, dafs die aus Guanazol und Ammonnitrit erhaltene Verbindung ein Diazoamidokörper sei, ist das Verhalten gegen stark verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Zunächst scheint keine Änderung einzutreten, aber nach 2—3 Minuten verwandeln sich die gelben Nädelchen in feurig orangerote Flocken, die das Sulfat eines Azofarbstoffes sind. Wie auch sonst bekanntermafsen Diazoamidoverbindungen unter der Einwirkung von Säuren Amidoazokörper liefern, so tritt auch hier in saurer Flüssigkeit der Umschlag ein.

In einfachster Weise läfst sich dieser Vorgang in folgendem Versuch zeigen:

1 g Guanazol wird in 100 ccm 5 proz. Essigsäure unter Zusatz von etwas Natriumacetat gelöst, dann zu der eiskalten Flüssigkeit etwas Nitrit gegeben. Zunächst erscheint eine gelbe Trübung, dann bildet sich plötzlich eine feurig orangerote Ausscheidung in solcher Menge und von so voluminöser Art, dafs die ganze Flüssigkeit zu einem Magma erstarrt. Augenscheinlich ist die gelbe Trübung die Diazoamidoverbindung, die in der sauren Lösung in den roten Azofarbstoff übergeht.

Um die gelbe, dem Azofarbstoff vorausgehende Fällung rein zu gewinnen, verfuhr ich wie folgt:

5 g Guanazolsulfat wurden in 60 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Da durch den Überschufs an Nitrit saure Reaktion vermieden wird, bleibt der Niederschlag gelb. Nach einer Stunde wird abgesaugt, mit Wasser, Sprit und Äther ausgewaschen.

Die Analyse dieses Körpers ergab 74,00% N und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 16,1% Stickstoff. Sie stimmt also mit der vorhergehenden überein und läfst erkennen, dafs dieser gelbe Niederschlag die Zusammensetzung $C_4N_{11}H_7$ besitzt. Qualitativ ist das Verhalten ganz dasselbe wie bei den gelben Nädelchen, die aus Guanazol und Ammonnitrit stammten. Nur ist infolge der schnelleren Bildung der Niederschlag nach dem vorstehenden Verfahren amorph, weil bei der sehr geringen Löslichkeit keine Zeit zur Kristallisation bleibt. Es entsteht also bei der Diazotierung von Guanazol in nicht saurer Lösung die oben ausführlich besprochene Diazoamidoverbindung.

Um den roten Farbstoff zu fassen, braucht man nur die Lösung entschieden sauer zu halten. Untersucht wurde der aus salzsaurer Lösung dargestellte feurig orangerote Körper. Nach dem Auswaschen mit kalter 1proz. Salzsäure, Alkohol und Äther wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Analyse:

0,1242 g Subst. liefern bei der Verbrennung 69,1 ccm N (18°, 745 mm).

0,1576 g Subst. liefern nach der Soda-Salpeterschmelze mit $AgNO_3$ 0,0857 g AgCl.

0,1420 g Subst. liefern beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 18,8 ccm N (20°, 744 mm).

Für $C_4N_{11}H_7HCl$:

Ber.:	Gef.:
N 62,86%	N 63,72%.
Cl 14,41%	Cl 13,45%.

Wenn zwei Atome austreten:

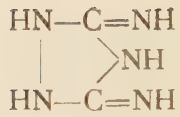
N 11,5 %	N 15,06%.

Dafs die gefundenen Werte nicht vollkommen mit den theoretischen übereinstimmen, erklärt sich einfach aus der amorphen Beschaffenheit des Niederschlags, welche die völlige Reinigung erschwert.

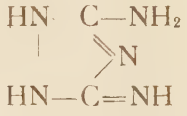
Zwar ist dieser Azofarbstoff recht beständig und wird z. B. in trockenem Zustande bei monatelangem Aufbewahren nicht merklich verändert, aber β-Naphtylamin wirkt in salzsaurer Spritlösung spaltend.

Übergiefst man nämlich das orangerote Pulver mit 5proz. salzsaurem Sprit, so bleibt es fast ungelöst und die Flüssigkeit nimmt nur einen blafsgelben Ton an. Setzt man β-Naphtylamin in salzsaurem Sprit hinzu, so tritt sogleich eine intensiv rote Lösung ein, indem ein Azofarbstoff mit β-Naphtylamin als Komponente entsteht.

Als wesentlichstes Resultat dieser Versuche ergibt sich, dafs Guanazol nach Art eines aromatischen Amins gegen salpetrige Säure reagiert. Es mufs deshalb aufser der von Pellizzari gewählten Formel



auch die damit wohl tautomere Formel



in Betracht gezogen werden.

Diese, die Grundlage für die cyklische Formulierung des Pyroguanazols bildende Annahme ist also wohl berechtigt.

Lebenslauf.

Ich, Oskar Ehrhart, wurde geboren am 2. Dezember 1888 zu Ludwigshafen a. Rhein als Sohn von Franz Jos. Ehrhart und seiner Ehefrau Sophia, geb. Haydt. Nach 4 jährigem Besuch der Volksschule trat ich im Jahre 1899 in die Kgl. Realschule ein und erwarb hier 1905 die Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst. Zur Erlangung des Reifezeugnisses besuchte ich dann das Reformgymnasium zu Mannheim vom September 1905 bis Juli 1908.

Im Wintersemester 1908/09 bezog ich die Universität München zum Studium der Chemie und belegte mein erstes chem. Praktikum an dem chem. Laboratorium des Staates bei Seiner Exzellenz Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. A. v. Baeyer. Nach vier Semestern, im Herbst 1910, verliefs ich München und setzte mein Studium an der Kgl. Technischen Hochschule Berlin fort, wohin mein Abteilungslehrer im Sommer berufen worden war. Hierselbst legte ich im Januar bei Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann mein Verbandsexamen ab.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hofmann begann ich im Sommersemester 1911 meine Doktorarbeit, die ich zu Beginn des Wintersemesters 1912 beendigte.

Seit Wintersemester 1911 bin ich im anorganisch-chemischen Laboratorium der Hochschule bei Herrn Professor Hofmann als etatsmäfsiger Assistent tätig.

Am 20. Dezember 1912 unterzog ich mich an der Universität München dem Examen rigorosum, im Hauptfache prüfte Exzellenz Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer, in der Physik Exzellenz von Röntgen, in der Mineralogie Herr Geheimrat v. Groth.